

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 05-290625

(43)Date of publication of application: 05.11.1993

(51)Int.Cl.

H01B 3/12

H01B 3/12

C01G 23/04

C01G 33/00

C01G 41/02

H01B 4/12

(21)Application number: 04-121447

(71)Applicant: TDK CORP

(22)Date of filing: 14.04.1992

(72)Inventor: UCHIKOBA FUMIO
SAWAMURA KENTARO

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To significantly reduce change in the dielectric constant of a lead- combined perovskite dielectric material due to temperature without significantly lowering the dielectric constant.

CONSTITUTION: In a lead-combined perovskite dielectric porcelain composition, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, WO_3 is added by 1 to 10 parts by weight as additive to the main composition with the ranges of composition points as follows: A=(50, 30, 20), B=(40, 40, 20), C=(30, 40, 30), D=(30, 30, 40), E=(40, 20, 40) and F=(50, 20, 30). A core-shell structure of W and Nb is formed within the perovskite crystal grain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290625

(43)公開日 平成5年(1993)11月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 0 2	9059-5G		
	3 1 3 A	9059-5G		
C 0 1 G 23/04				
33/00				
41/02				

審査請求 未請求 請求項の数 7(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-121447

(22)出願日 平成4年(1992)4月14日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 内木場 文男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケー株式会社内

(72)発明者 沢村 建太郎

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー
ディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤原 幸一

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びその製造方法

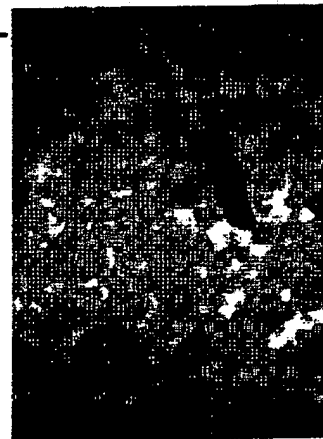
(57)【要約】

【目的】 鉛複合ペロブスカイト系誘電体材料の誘電率を著しく低下させることなく、温度による誘電率の変化を著しく小さく抑える。

【構成】 鉛複合ペロブスカイト系誘電体磁器組成物であって、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ において、以下の組成点 $A=(50, 30, 20)$ 、 $B=(40, 40, 20)$ 、 $C=(30, 40, 30)$ 、 $D=(30, 30, 40)$ 、 $E=(40, 20, 40)$ 、 $F=(50, 20, 30)$ 、で表される範囲内の主組成に、添加物として WO_3 を主組成に対して1~10重量部添加して、ペロブスカイト結晶粒内にWとNbのコア-シェル構造を形成させた組成物。

図面代用写真

焼成後



写真

図2 ペロブスカイト結晶粒のコア-シェル構造を
しめす走査電顕写真 (WO_3 = 5%添加組成)

【特許請求の範囲】

【請求項1】マグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムタングステン酸鉛からなる組成物〔 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 〕において、以下の組成点A=(50, 30, 20)、B=(40, 40, 20)、C=(30, 40, 30)、D=(30, 30, 40)、E=(40, 20, 40)、F=(50, 20, 30)、で表される六角形の内部または線上の範囲の主組成に、添加物として WO_3 を主組成に対して1~10重量部添加したことを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】前記誘電体磁器組成物の結晶粒径が0.5 μm 以上、10 μm 以下である請求項1に記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】誘電体磁器組成物の製造方法において、材料成分がマグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムタングステン酸鉛からなる組成物〔 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 〕において、以下の組成点A=(50, 30, 20)、B=(40, 40, 20)、C=(30, 40, 30)、D=(30, 30, 40)、E=(40, 20, 40)、F=(50, 20, 30)、で表される六角形の内部または線上の範囲の主組成に、添加物として WO_3 を主組成に対して1~10重量部添加した組成からなり、当該材料成分を、所望の組合せで混合、粉碎、成形、および焼成する各工程を含み、且つ、前記焼成工程を1100℃~1200℃の温度範囲で行うことを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項4】前記材料成分のうち複合ペロブスカイトのBサイト成分(Mg, Nb, Ti, W)の一種以上の元素を含む材料成分を、混合し、熱処理して、複合酸化物を予め生成し、その後他の材料成分を加えて所望の最終組成とすることを特徴とする請求項3に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項5】鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする磁器組成物において、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素WとNbの不均一分布を伴う誘電体磁器組成物。

【請求項6】鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする磁器組成物において、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素の不均一分布があり、最大濃度と最小濃度の差が最大濃度の20%以上である誘電体磁器組成物。

【請求項7】前記ペロブスカイト結晶粒の結晶粒径が0.5 μm 以上、10 μm 以下である請求項5または請求項6に記載の誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は積層セラミックコンデンサなどに用いる誘電体磁器組成物に関し、特に誘電率が

大きく、温度依存性が少なく、低温焼成が可能で、粒径の細かい誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体として、従来チタン酸バリウム系誘電体を用いられてきた。この誘電体は添加物等と組み合わせることによってJISのF特性相当(温度範囲-25~+85℃で容量偏差+30, -80%以内)で誘電率15000程度、X7R特性相当(温度範囲-55~+125℃で容量偏差が±15%以内)で誘電率5000程度を有する等の優れた特性を示し、セラミックコンデンサの誘電体としてひろく用いられてきている。

【0003】一方、近年、素子としての小型化高容量の要求にもとずき積層セラミックコンデンサの層あたりの誘電体厚みが数ミクロン程度にまで薄層化が進んできた。

【0004】チタン酸バリウム系素材の場合印加される電界が強いほど誘電率が低下する特徴を合わせ持ち、素子の小型高容量化の要求が高まるにつれて対応がむずかしくなっている。

【0005】チタン酸バリウム系素材のほかに鉛系複合ペロブスカイト系素材が高誘電率系素材として知られている。この材料はJISのF特性相当で誘電率25000程度を示し興味ある材料として実用化の検討がひろく行われてきている。但しこの材料は、機械的強度がとれない、鉛の揮発等が問題となり焼成が難しい、めっき液によって絶縁劣化をおこしやすいなど問題点の多い材料でもある。

【0006】しかしながら、高誘電率を有すること、また、一般に1000℃から1200℃程度で焼成できることなどの利点があげられ、積層セラミックコンデンサの内部電極を従来のパラジウム100%からパラジウム-銀合金、銀100%で置き換えることができるため、高誘電率で内部電極を多く必要とする1 μF 以上の比較的高容量の素子で実用化されてきた。

【0007】また、一般に鉛系複合ペロブスカイト系素材はバイアス電界による誘電率の減少が小さくチタン酸バリウム系素材に比べて約半分程度である。上述したような小型高容量化への要求に対応する材料としても鉛系複合ペロブスカイト系材料が注目されてきている。

【0008】チタン酸バリウムは逐次相転移を示し、-10℃付近と+120℃付近で相転移が起き、これに対応して誘電率のピークもこの温度付近で2回極大値を持つ。

【0009】これに適当に添加物、また、コアシェル構造等の組成不均一構造を組み合わせることによって、X7R特性、B特性(温度範囲-25~+85℃で容量偏差が±10%以内)などの温度依存性の少ない材料で誘電率5000程度 of the特性を示している。

【0010】一方、鉛系複合ペロブスカイト系材料の場

合、一般に逐次相転移を示さず、誘電率のピークも1回の極大値を示すだけである為、チタン酸バリウム系素材と違って、X7R特性、B特性で高誘電率の特性を示すのは困難と考えられていた。

【0011】尚、コアシェル構造については、日本セラミックス協会1991年会講演予講集2C34, pp266、日本電子工業会新機能複合電子材料研究会平成3年度第4回研究会資料2に報告があるがX7RまたはB特性を満たすほどの温度特性の平坦化は行われてなく、また、誘電率についての記載も見られない。

【0012】このような状況から鉛系複合ペロブスカイト系誘電体についてこの材料の利点と、誘電率の温度特性が平坦で誘電率の大きいことを合わせ持つ磁器組成物が求められている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 鉛系複合ペロブスカイト系素材を用い温度変化率の少ない誘電体磁器組成物を得ようとする場合、一般に誘電率が2000~3000程度まで減少するという問題があった。

【0014】本発明は $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ 鉛系複合ペロブスカイト系素材を用いて誘電率を著しくそこなうことなく、温度変化率の少ない、合わせて鉛系複合ペロブスカイト系素材の利点を持つ誘電体磁器組成物を提供することを目的としている。

【0015】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、マグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムタングステン酸鉛からなる組成物 $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, PbTiO_3, Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3]$ において、以下の組成点A=(50, 30, 20)、B=(40, 40, 20)、C=(30, 40, 30)、D=(30, 30, 40)、E=(40, 20, 40)、F=(50, 20, 30)、で表される六角形の内部または線上の範囲の主組成に、添加物として WO_3 を主組成に対して1~10重量部添加したことを特徴とする誘電体磁器組成物である。

【0016】また、好ましくは、前記誘電体磁器組成物の結晶粒径が $0.5\mu m$ 以上、 $10\mu m$ 以下である誘電体磁器組成物である。

【0017】また本発明は、誘電体磁器組成物の製造方法において、材料成分がマグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムタングステン酸鉛からなる組成物 $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3, PbTiO_3, Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3]$ において、以下の組成点A=(50, 30, 20)、B=(40, 40, 20)、C=(30, 40, 30)、D=(30, 30, 40)、E=(40, 20, 40)、F=(50, 20, 30)

0)、で表される六角形の内部または線上の範囲の主組成に、添加物として WO_3 を主組成に対して1~10重量部添加した組成からなり、当該材料成分を、所望の組合せで混合、粉碎、成形、および焼成する各工程を含み、且つ、前記焼成工程を $1100^\circ C \sim 1200^\circ C$ の温度範囲で行うことを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法である。

【0018】また、前記材料成分のうち複合ペロブスカイトのBサイト成分(Mg, Nb, Ti, W)の一種以上の元素を含む材料成分を、混合し、熱処理して、複合酸化物を予め生成し、その後他の材料成分を加えて所望の最終組成とすることを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法である。

【0019】更に本発明は、鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする磁器組成物において、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素WとNbの不均一分布(コア-シェル構造)を伴う誘電体磁器組成物である。

【0020】更に本発明は、鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする磁器組成物において、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素の不均一分布があり、最大濃度と最小濃度の差が最大濃度の20%以上である誘電体磁器組成物である。

【0021】また好ましくは、前記ペロブスカイト結晶粒の結晶粒径が $0.5\mu m$ 以上、 $10\mu m$ 以下である鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする誘電体磁器組成物である。

【0022】

【作用】鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする誘電体磁器組成物において、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に元素分布の不均一構造(コア-シェル構造)を形成させることにより、誘電率を著しく低下させることなく、誘電率の温度特性を平坦化させることができる。

【0023】また、結晶粒径成長を抑制することにより絶縁抵抗の劣化を防止しうる。

【0024】

【発明の具体的構成】

【0025】

【組成】本発明は、鉛系複合ペロブスカイトを主成分とする誘電体磁器組成物において、誘電率を著しく低下させることなく、誘電率の温度特性を平坦化させることを特徴とする。

【0026】本発明で用いる誘電体磁器組成物の主組成としては下記のものが使用できる。

【0027】即ち、マグネシウムニオブ酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムタングステン酸鉛からなる組成物 $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3]$ において、以下の組成点A=(50, 30, 20)、B=(40, 40, 20)、C=

(30, 40, 30)、D=(30, 30, 40)、E=(40, 20, 40)、F=(50, 20, 30)、で表される六角形の内部または線上の範囲を主組成とするもの(図1に表示の範囲)である。

【0028】 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ の組成系の場合は、上記組成範囲外であると温度依存性が著しく損なわれたり、また、誘電率が著しく減少したりするためである。

【0029】また、より好ましい組成範囲としては、(40, 30, 30)、(43, 27, 30)、(40, 27, 33)であらわされる三角系の内部の範囲である。

【0030】また、本発明においては、上記の主組成に対し WO_3 を過剰に添加することを特徴とする。この WO_3 の過剰添加により誘電体磁器組成物中に元素分布の不均一な構造(コアーシェル構造)を実現すると考えられる。

【0031】 WO_3 の添加量は、前記の主組成に対し1~10重量部の範囲とする。 WO_3 の添加量が1重量部未満だと温度特性の平坦化が不十分となり、また、10%をこえると誘電率の著しい減少を招くためである。また、より好ましい WO_3 の添加量は2~5重量部の範囲である。

【0032】

【微細組織】本発明は、誘電体磁器組成物の微細構造に特徴を有する。チタン酸バリウム系磁器組成物では、コアーシェル構造によって誘電率の温度特性の平坦化が実現されていることが知られているが、本発明の複合ペロブスカイト誘電体磁器組成物についてもこの構造が実現されていることがわかった。

【0033】前述の先行技術文献にもTiがMg, Nb, Wと分離することの指摘がなされかたが、これらではX7RまたはB特性を満たす程の温度特性の平坦化は生じていなかった。

【0034】他方、本発明の磁器組成物においては、NbとWの間にも強い分離の傾向が認められ、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素WとNbの不均一分布が生じ、実質的にコアーシェル構造が形成されていることがわかった。

【0035】更にこの場合に、誘電率を極度に損ねることなく、誘電率の温度特性の平坦化がなされることを発見した。このコアーシェル状の濃淡は、後述の実施例より、温度特性の平坦化が行われる場合に限って確認され、チタン酸バリウムの場合と同様にコアーシェル構造の実現によって、誘電率温度特性の平坦化が行われたものと解釈できる。

【0036】ここで、ペロブスカイト結晶粒内の芯部と側部との間に構成元素不均一分布は、最大濃度と最小濃度の差で表したとき最大濃度の20%以上であることが好ましい。上記のような濃度変化が認められる場合に、

特に温度特性の改善がみられた。また、より好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上の不均一分布があることが望ましい。尚、ここでの濃度分析は、EPMAによる元素分布状態の解析により調べることができる。

【0037】

【結晶粒径】また、本発明の誘電体磁器組成物においては、その結晶粒径が $0.5\mu m \sim 10\mu m$ の範囲であることが好ましく、 $0.8\mu m \sim 5\mu m$ の範囲がより好ましい。

【0038】結晶粒成長は一般的に絶縁抵抗の劣化をともない誘電体磁器組成物として好ましくなく、また、積層セラミックコンデンサに应用する場合、薄層化の障害となる為である。他方、結晶粒径が小さすぎる場合には誘電率の減少が生じる為である。

【0039】本発明の組成において、 WO_3 の添加は粒成長を抑制する効果もあり、前記のコアーシェル構造の生成と同時に結晶粒径を $10\mu m$ 以下に抑えることができる。

【0040】

【製造方法】本発明の誘電体磁器組成物は次のような工程を経て得られる。すなわち、酸化物等の形で出発原料を前記の組成範囲内の所望の組成に秤量し、ボールミル等で混合・粉砕した後、乾燥し、必要により溶媒やバインダ成分を加えた上で印刷法、ドクターブレード法、プレス法等により所望の形に成形し、焼成を行う。

【0041】この場合の焼成温度は、通常 $1100^\circ C \sim 1200^\circ C$ 、より好ましくは $1130^\circ C$ から $1180^\circ C$ の温度範囲で行う。この焼成温度より低い場合には温度特性の平坦化が進まず、また、この温度より高い場合には磁器組成物の溶融が始まり好ましくない為である。

【0042】また上記の製造方法において、出発原料を生調合し最終組成を合成することもできるが、より好ましくは、複合ペロブスカイトのBサイト成分(Mg, Nb, Ti, W)となるものの少なくとも1種を含んだ出発原料を先に熱処理し、複合酸化物の形に合成しておき、これに残りの原料(PbO 等)を加えて最終組成物を合成することが望ましい。

【0043】これは、Bサイト成分の熱処理を先に行わないで、生調合で磁器組成物を作成した場合でも、温度特性の平坦化は図られるが、この場合には誘電率の減少が見られることがあるためである。

【0044】この誘電率の低下の原因は、Bサイト成分中のNbやMgの作用によるものと考えられる。生調合で行う場合には、組成中のNbとPbが反応して誘電率の低い $Pb_3Nb_4O_{13}$ 等のニオブ酸鉛を生成したり、混合・粉砕時に比重の軽いMgが均一分散されずに誘電率の低下を招くものと考えられる。

【0045】故に先に合成すべき複合化合物としては、少なくともNbを含むニオブ化合物、より好ましくはN

bとMgを含む複合化合物であることが好ましい。尚、ここでの複合酸化物はBサイト成分の全てを含む必要は必ずしもなく、その一部の成分を含むものでも良い。

【0046】上記の複合酸化物の生成は、構成成分の内、Bサイト成分(Pb以外の成分)の少なくとも1種を含む出発原料を、所定量秤量し混合、粉碎を経て熱処理を加えることにより行うことができる。この熱処理の温度は、通常500°C~1200°C、好ましくは800°C近傍の温度範囲で行う。

【0047】

【実施例】出発原料にPbO、MgO、Nb₂O₅、TiO₂、WO₃を用いた。各々の酸化物についてPbO、過剰のWO₃に対応する分をのぞいた分(Bサイト相当分)を秤量の後、ジルコニアボールとともに24時間純水中で粉碎混合を行った。

【0048】乾燥の後1000°C、2時間の熱処理を施し中間組成物を得た。中間組成物を再度ジルコニアボールとともに24時間純水中で粉碎混合を行い乾燥を経て粉体とした。得られた粉体に所定量のPbOと過剰分のWO₃を秤量、添加し同様にジルコニアボールとともに24時間純水中で粉碎混合を行った。乾燥後800°C2時間の条件で仮焼し、同様の粉碎、乾燥を経て目的の組成の粉体を得た。

【0049】この粉体にPVAを添加しプレス成形を施し、後記の表1~表3に記載した焼成温度にて焼結させ磁器組成物を得た。得られた磁器組成物に600°Cで銀電極を焼き付け試料とした。試料は円盤状で電極直径は8.5mm、電極間距離は0.7mm~1.5mmで、誘電特性の評価はインピーダンスアナライザ、絶縁抵抗は超絶縁抵抗計、粒径評価は走査型顕微鏡を用いた破断面の観察によってそれぞれ行った。比誘電率の温度変化率は20°Cの誘電率からの偏差(%)で示した。

【0050】後記の表1~表3より明らかなように、発明範囲外の組成では誘電率の温度特性が著しく劣ることがわかる。また、WO₃を添加しない場合には温度特性が劣るほかに粒径が大きくなり、また、絶縁抵抗が低下する。WO₃を15%添加した場合には誘電率の著しい低下が起こる。これらよりWO₃の添加量は1ないし1

0%、好ましくは2ないし5%であることがわかる。

【0051】焼成温度については温度が高ければ高いほど温度特性の平坦化の傾向があるが1200°Cで一部の組成に溶融の兆候が見られる。このことを考慮すると焼成温度は1100°Cないし1200°Cが好ましいと思われる。

【0052】図2および図3に示す写真は、組成比(43、27、30)にWO₃をそれぞれ5%、2%添加し1150°Cで焼成した場合の組成像であるが、コアシェル状に濃淡が現れている。このコアシェル状の濃淡は温度特性の平坦化が行われる場合に限って確認され、チタン酸バリウムの場合と同様にコアシェル構造の実現によって温度特性の平坦化が行われたと解釈できる。

【0053】図4および図5にこれら試料についてEPMAによって定量分析を行った結果を示す。図4は、組成比(43、27、30)にWO₃を5%添加し1150°Cで焼成したものであり、図5は、同じ主組成にWO₃を2%添加し1150°Cで焼成したものである。

【0054】各々の場合コアシェル状にW、Nb、Tiで濃度分布のあることがわかった。言い替えばNbとTiが集まり、Wがこれらと分離する事になる。

【0055】また、試料によってコア部とシェル部で構成元素比が逆転することも観察された。即ち、WO₃=5%添加の図4の例では、ペロブスカイト結晶粒の中心部でWの濃度が高くなり、Ti、Nbの濃度が減少している。他方、WO₃=2%添加の図5の例では、逆に結晶粒の中心部でTi、Nbの濃度が高くなり、Wの濃度が減少している。

【0056】図に示した組成物の場合、Wについてコア部とシェル部で20ないし50%以上の濃度変化が認められた。また、著しく温度特性の改善の見られない試料については濃度の変化は有意差が認められるほどには観測されなかった。したがって、著しく温度特性の改善されるためには構成元素の間でコア部とシェル部で20%以上、好ましくは40%以上、更に好ましくは50%以上の不均一分布があることが望ましい。

【0057】

【表1】

番号	組成比 PMN-PT-PbV	WO ₃ 添加量 (重量部)	焼成温度 ℃	誘電率 偏差 %	抵抗率 log ρ	粒径 μm
1	50-30-20	2	1150	7500 +5 -20	12.3	4.0
2		5	1150	5400 +2 -18	12.5	4.5
3	40-40-20	2	1150	6500 +10 -16	12.5	4.0
4		5	1150	4500 +15 -20	12.6	3.5
5	30-40-30	2	1150	6800 +10 -15	12.8	3.5
6		5	1150	5500 +2 -14	12.9	3.5
7	30-30-40	2	1150	6300 +3 -11	12.5	3.0
8		5	1150	3900 +2 -7	12.5	3.5
9	40-20-40	2	1150	6300 +4 -13	12.2	3.0
10		5	1150	4000 +3 -8	12.2	3.0
11	50-20-30	2	1150	7000 +3 -15	12.0	4.5
12		5	1150	5000 +5 -12	12.0	4.0

【0058】

* * 【表2】

11

12

番号	組成比 PMN-PT-PMN	V03添加量 (重量部)	焼成温度 ℃	誘電率 偏差 %	抵抗率 log ρ	粒径 μm
13*	40-30-30	0	1150	15000 +20 -50	10.5	10
14		1	1150	9500 +5 -15	12.5	7.0
15		2	1150	9100 +5 -13	12.4	4.5
16		3	1000	12000 +10 -20	12.5	3.0
17		3	1100	8000 +3 -12	12.5	3.0
18		3	1150	6000 +2 -12	12.0	2.5
19		5	1200	4000 +1 -7	12.0	2.5
20		10	1150	4100 +3 -5	12.5	2.5
21*		15	1150	300 +2 -5	13.0	2.5
22*	43-27-30	0	1150	14000 +3 -45	10.2	25
23		1	1150	10500 +3 -20	12.1	8.0
24		2	1150	8400 +5 -12	12.0	5.0
25		3	1150	8100 +2 -9	12.4	4.0
26		5	1150	5100 +2 -7	12.9	2.0
27		10	1150	4200 +0 -5	12.3	2.5
27*		15	1150	500 +0 -5	13.5	2.5
29	43-30-27	2	1200	6500 +3 -9	12.5	3.5
30		3	1200	6000 +0 -7	12.5	3.5

【0059】

* *【表3】

13

14

番号	組成比 PMN-PT-PMW	WO ₃ 添加量 (重量部)	焼成温度 ℃	誘電率 偏差 %	抵抗率 log ρ	粒径 μm
31*	53-27-20	5	1200	16000 +30 -55	12.3	5.0
32*		10	1150	3000 +20 -35	12.5	6.5
33*	45-40-15	5	1150	6000 +90 -20	12.3	4.0
34*		10	1150	4500 +80 -30	12.5	4.5
35*	30-45-25	2	1200	4500 +110 -20	12.5	5.5
36*		3	1200	3200 +90 -30	12.6	10
37*	25-35-40	2	1200	熔融		
38*		3	1200	熔融		

PMN-PT-PMWは $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ を示す。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば誘電率を著しく低下させることなく、温度による誘電率の変化を著しく小さく抑えることができる。また、鉛系複合ペロブスカイト系材料の特徴である低温焼成により安価な内部電極を使用することができ、バイアス電界によっても誘電率の低下の少ない積層セラミックコンデンサの誘電体として優れた磁器組成物を得ることができる。

【0061】

【図面の簡単な説明】

*

* 図1は、本発明の主組成を示す3元組成図。図2は、本発明のペロブスカイト結晶粒のコアーシェル構造をしめす走査顕微鏡写真(WO₃ = 5%添加組成)。図3は、本発明のペロブスカイト結晶粒のコアーシェル構造をしめす走査顕微鏡写真(WO₃ = 3%添加組成)。図4は、本発明のコアーシェル構造部元素分布状態を示すのEPMAグラフ(WO₃ = 5%添加組成)。図5は、本発明のコアーシェル構造部元素分布状態を示すのEPMAグラフ(WO₃ = 3%添加組成)。

【図1】

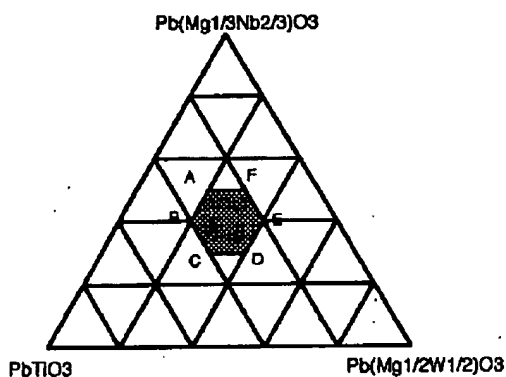
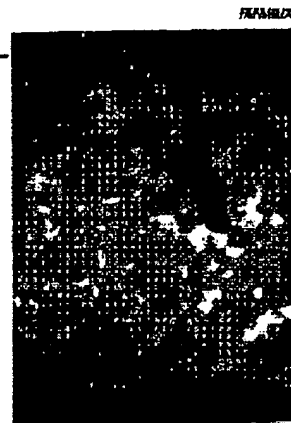


図1 本発明の主相成を示す3元組成図。

【図2】

図面代用写真



写真

図2 ペロブスカイト結晶粒のコアシェル構造を
しめす走査電顕写真 (WO₃ = 5%添加組成)

【図4】

PMN-PT-PMW 43-27-30 WO₃-5%
Sintered at 1150°C

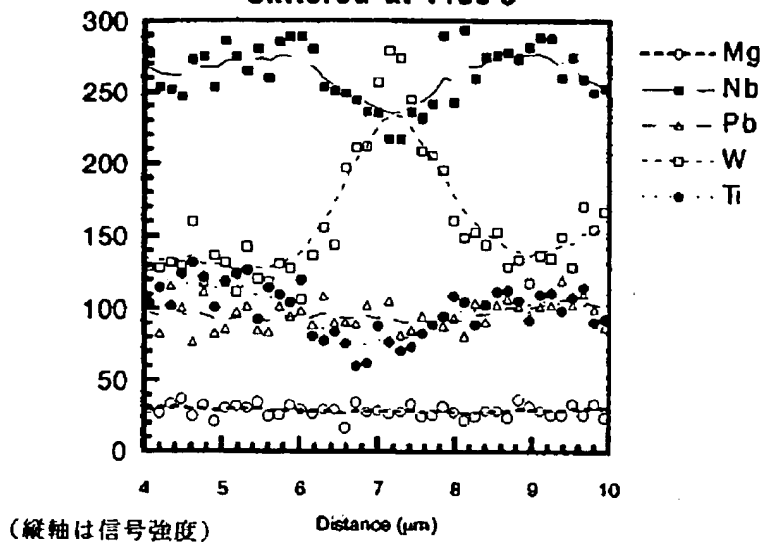


図4 コアシェル構造部の元素分布状態を示す
EPMAグラフ (WO₃ = 5%添加組成)

【図3】

図面代用写真



写真

図3 ペロブスカイト結晶粒のコアシェル構造を
しめす走査電顕写真 (WO₃ = 2%添加組成)

【図5】

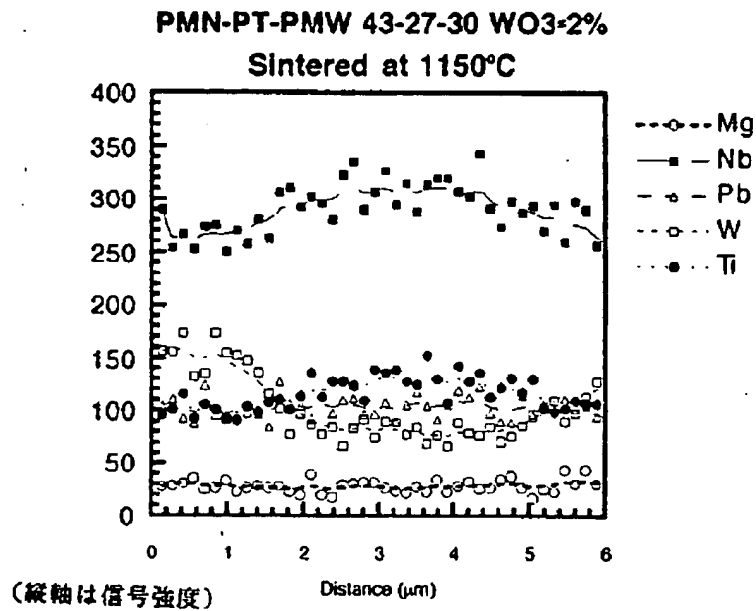


図5 コアーシェルの元素分布状態を示す
EPMAグラフ (WO₃ = 2%添加組成)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H01G 4/12

識別記号

415

庁内整理番号

F I

技術表示箇所